

SÉRIE A, N° 68

N° D'ORDRE

82

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Mlle Cécile SPIELREIN

Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRE DU SULFATE DE LITHIUM AVEC LES SULFATES
ALCALINS EN PRÉSENCE DE LEURS SOLUTIONS MIXTES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 juin 1913, devant la Commission d'examen

MM. LE CHATELIER..... . *Président*

JEAN PERRIN..... . } *Examineurs.*

M. GUICHARD..... . }

PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

44, Rue Victor Cousin, 44

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 68
N° D'ORDRE
82

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Mlle Cécile SPIELREIN

Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRE DU SULFATE DE LITHIUM AVEC LES SULFATES

ALCALINS EN PRÉSENCE DE LEURS SOLUTIONS MIXTES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 juin 1913, devant la Commission d'examen

MM. LE CHATELIER..... *Président*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs.*

M. GUICHARD..... }



PARIS

EMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

44, Rue Victor Cousin, 44

—
1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Prof.* Mécanique analytique et mécanique céleste
Doyen honoraire..... G. DARBOUX. — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { Ch. WOLF.
J. RIBAN.

	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, anatomie, physiologie comparée
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique — —
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie.
	G. BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE..	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Emile BOREL...	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN...	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	ABRAHAM.....	Physique.
	MATRUCHOT....	Botanique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Cl. GUICHARD...	Mathématiques générales.
	N.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.	Géologie.
	Rémy PERRIER..	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs-adjoints...	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement C. P. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A L'ÉMINENT MAÎTRE

M. H. LE CHATELIER

Hommage de ma considération la plus respectueuse.

A M. M. GUICHARD

Témoignage du plus respectueux attachement.

A MON ADORÉ GRAND-PÈRE

*L'expression de ma plus vive gratitude et de mon
dévouement filial le plus profond.*

A MA MÈRE CHERIE

*En preuve de toute ma tendresse la plus
affectueuse le présent travail voué.*

A MON CHER COLLÈGUE ET INCOMPARABLE
AMI LE L^r W. B.

Amitié indissoluble.

A MON FRÈRE

Attachement affectueux.

ÉQUILIBRE DU SULFATE DE LITHIUM

AVEC LES SULFATES ALCALINS

EN PRÉSENCE DE LEURS SOLUTIONS MIXTES

INTRODUCTION

Les équilibres des systèmes liquides en présence des phases solides qu'ils peuvent former ont fait l'objet de nombreuses publications depuis les travaux théoriques de Gibbs et les études faites sur divers systèmes particuliers, notamment par Bakhuis Roozeboom, par Van T'Hoff et par M. Le Chatelier.

Une conséquence de ces travaux est que l'on ne peut espérer arriver à la connaissance complète du nombre et de la nature des sels doubles formés par deux ou plusieurs sels que par une étude systématique des divers équilibres chimiques existant entre ces sels et l'eau.

De là vient que l'on rencontre dans la littérature chimique un si grand nombre de sels doubles dont l'existence n'est pas établie par des preuves suffisantes.

En faisant ce travail sur les sulfates alcalins et le sulfate de lithium on s'est proposé de déterminer par un ensemble de mesures systématiques entre 0° et 100° les conditions d'équilibre de mélange des deux sels en présence de solutions de toutes concentrations.

Les systèmes étudiés renfermaient :

I. — Sulfate de lithium, sulfate de potassium.

II. — Sulfate de lithium, sulfate d'ammonium.

III. — Sulfate de lithium, sulfate de sodium.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris sous la haute direction de mon cher maître M. H. Le Chatelier qui a bien voulu s'intéresser à mes travaux et à qui je suis heureuse de pouvoir exprimer ici ma plus profonde reconnaissance aussi bien que l'assurance de ma plus respectueuse considération.

Je ne saurai exprimer assez tous mes remerciements et toute ma reconnaissance à M. Guichard, maître des Conférences, qui n'a pas cessé de s'intéresser à mes recherches avec une extrême bienveillance et qui, par ses précieux encouragements aussi bien que par ses innombrables conseils, a contribué dans une large mesure à l'accomplissement de ce travail.

C'est également avec le plaisir le plus sincère que je tiens à témoigner tous mes plus vifs remerciements à M. J. Joannis, mon voisin de laboratoire qui en chimiste plus expérimenté mettait toute sa science à ma disposition.

HISTORIQUE

Avant d'aborder les résultats obtenus dans l'étude des équilibres pouvant exister entre le sulfate de lithium et chacun des sulfates alcalins, il serait utile de mentionner les travaux qui ont été faits sur ce sujet et qui pourraient apporter quelques points intéressants dans le travail lui-même.

Ainsi en 1880, Wyruboff (1) a décrit un sel double auquel il attribuait la formule $\text{SO}^+\text{Li}^+ \text{SO}^+\text{K}^+$.

En 1888, Ditte (2) indique que le sulfate de lithium ne forme pas de sels doubles ni avec le sulfate de potassium ni avec le sulfate de sodium.

En 1891, Retgers (3) nie l'existence d'aucun sel double entre le sulfate de lithium et les sulfates alcalins. Il les considère comme de simples mélanges susceptibles de cristalliser ensemble. Il observe en outre que dans toutes les analyses du sulfate de lithium avec les sulfates alcalins qu'on peut considérer comme sel dou-

1. Wyruboff. *Bul. soc. Min.*, 3, p. 200 en 1880.

2. Ditte. *C. R.*, 106, p. 740 en 1888.

3. Retgers. *Zeit. phys. chem.*, 8, p. 33 en 1891.

ble, la formule qu'on trouve s'exprime par la simple addition de leurs poids spécifiques (1).

Comme moyen physique il emploie soit le microscope, soit la séparation de cristaux au moyen des liqueurs lourdes.

En 1896, Krickmeyer (2) approuve les dires de Retgers qu'il n'y a aucune formation de sel double entre le sulfate de lithium et les sulfates alcalins. En même temps il cite un cas pour le sulfate de lithium et le sulfate de Na assez intéressant.

Il indique qu'il n'y a pas de combinaison entre ces deux sels jusqu'à 50° et que jusqu'à cette température il y a seulement isomorphisme, à partir de cette température de 50° il apparaît un sel double de composition $\text{SO}^*\text{Li}^2 \text{SO}^*\text{Na}^2$. Mais lui-même n'a pas pu obtenir ce sel et suppose qu'encore ce sel soit un mélange isomorphe. Il dit qu'ayant examiné au spectroscopse ce corps il n'a pu apercevoir soit trace de sodium, ou de potassium, soit au contraire il n'y avait pas trace de lithium et il soutient ainsi la thèse de Retgers que les poids spécifique de sels étudiés sont toujours purement additifs, ce qui le fait se défier également.

En 1902, Iwanoff (3) a décrit un sel double de K et de lithium de formule $\text{SO}^*\text{K}^2 \text{SO}^*\text{Li}^2$.

1. Retgers, *Z. ph. chem.*, 3, p. 497.

2. Krickmeyer, *Z. ph. chem.*, 21, p. 86 en 1896.

3. Iwanoff. *Bul. soc. imp. Moscou*, 16, p. 360 en 1902.

En 1884, Mallard (1) a décrit un sel double de composition $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{Am}^2$ dont la solubilité paraît être sensiblement constante avec la température.

On signale encore l'existence d'autres sels doubles entre le sulfate de lithium et les sulfates alcalins et notamment : $4\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{Na}^2 5\text{H}^2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Li}^2 2\text{SO}^4\text{Na}^2 9\text{H}^2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Li}^2 3\text{SO}^4\text{Na}^2 12\text{H}^2\text{O}$; et pour les sels de potassium $\text{SO}^4\text{Li}^2 2\text{SO}^4\text{K}^2$ et $4\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{K}^2 5\text{H}^2\text{O}$.

1. Mallard. *Bul. soc. Min. fr.*, p. 349, 1884.

PRÉPARATION DES SELS ET MÉTHODES D'ANALYSE

Il était indispensable, pour entreprendre ces études d'équilibre entre plusieurs sels et leur solution 1° de trouver une bonne méthode d'analyse; 2° de partir de sels très purs, les moindres impuretés pouvant entraîner de graves erreurs et des perturbations dans l'allure des courbes de solubilités, susceptibles de fausser les conclusions.

Les sulfates alcalins étant d'un emploi très courant peuvent se trouver très purs dans le commerce.

Par contre on ne peut avoir de sulfate de lithium de pureté certaine qu'à la condition de le préparer soi-même, au laboratoire.

Préparation du sulfate de lithium pur. — Pour la préparation du sulfate de lithium pur on s'était servi du carbonate de lithium, ce dernier étant le plus pur des sels de lithium, en ce sens qu'il ne renferme comme impureté que les carbonates alcalins. Il est facile de se débarrasser de ces derniers, étant donné leur très grande solubilité.

Pour séparer le carbonate de lithium des carbonates alcalins on fait d'abord passer le carbonate de lithium dont on part à l'état de bicarbonate afin de s'assurer qu'il ne renferme pas de sels insolubles. On évapore ensuite la solution en ayant toujours soin de laisser un peu de solution non évaporée ; cette dernière renferme les carbonates alcalins à cause de leur grande solubilité. Le bicarbonate de lithium se transforme en carbonate qu'on lave soigneusement plusieurs fois à l'eau par décantation, pour lui enlever les dernières traces des carbonates alcalins, s'ils y restaient entraînés. A la fin, on transforme le carbonate en sulfate et on le calcine. On obtient de cette façon du sulfate de lithium parfaitement pur ; observé même au spectroscope on ne voit plus trace de sels alcalins.

Méthode de dosage. — En ce qui concerne le dosage du sulfate de lithium en présence des sulfates alcalins deux méthodes paraissaient également applicables :

1) L'une consistant à doser l'acide sulfurique contenu dans les dissolutions de deux sulfates.

2) L'autre à doser le lithium à l'état de fluorure.

La méthode du sulfate ne donnait guère de résultats désirables ; le sulfate de baryte s'emparant très facilement des sulfates alcalins surtout du sulfate de potassium ; les entraînements de ce dernier sont très considérables et il est difficile de s'en débarrasser même par des lavages répétés à l'eau bouillante ; il reste tou-

jours une grande quantité du sel entraîné ; ainsi cette méthode ne pouvait pas être appliquée.

La seconde méthode celle au fluorure de M. Carnot a donné de bons résultats, mais seulement il fallait y introduire une petite correction.

La méthode de M. Carnot consiste en ce qu'on précipite dans un vase en platine, bien entendu, le sulfate de lithium à l'état de fluorure dans une liqueur fortement ammoniacale. Ensuite on laisse déposer le précipité pendant au moins cinq heures, puis on décante les eaux mères contenant les sulfates alcalins et l'on effectue vivement les lavages à l'eau ammoniacale. Comme il y a entraînement de fluorure de lithium dans la liqueur filtrée, le fluorure de lithium étant soluble dans une liqueur ammoniacale de fluorure (2 gr. de fluorure par 7 cc. de solution saturée) il faut par conséquent en tenir compte et en faire la correction. Dans la méthode indiquée ci-dessus on ajoute 4 grammes de sulfate de lithium par 7 cc. de solution filtrée (eaux mères et de lavage) ce qui entraîne une erreur, étant donné que les eaux mères, qui après être restées assez longtemps en contact en sont effectivement saturées et contiennent cette proportion ; mais les eaux de lavage (les lavages étant effectués très rapidement, en quinze minutes environ) n'en contiennent guère dans ces conditions, étant donné que la dissolution du fluorure de lithium est nulle ou presque nulle en un temps si court. Ainsi, comme on le voit, si l'on fait la correc-

tion et des eaux mères qui sont vraiment saturées et des eaux de lavage qui ne le sont point, on obtient des nombres beaucoup trop forts et pour que l'analyse soit exacte il faut tenir compte seulement des entraînements dus aux eaux mères.

Voici les résultats des analyses dans les deux conditions :

1) Correction et des eaux mères et des eaux de lavage.

Employé Sulfate de Lithium	Employé Sulfate de Potassium	Trouvé Sulfate de Lithium
0,258	0,064	0,264
0,148	0,126	0,156
0,117	0,200	0,134
0,615	0,318	0,641

2) Correction seulement des eaux mères.

Employé Sulfate de Li	Employé Sulfate de K	Trouvé Sulfate de L.
0,094	0,222	0,093
0,267	0,080	0,267
0,153	0,118	0,153
0,599	0,142	0,597
0,410	0,419	0,409
0,171	0,443	0,170
0,206	0,560	0,201

Ainsi comme on voit d'après les analyses, si l'on tient compte seulement des entraînements dus aux eaux

mères les analyses sont très exactes et donnent de très bons résultats.

Encore une bonne précaution à prendre est de laver soigneusement le filtre plusieurs fois à l'eau après y avoir versé les eaux mères baignant le fluorure précipité. En ce moment le filtre ne renfermant que les sulfates alcalins, la décantation se faisant très bien, le fluorure de lithium adhère bien au fond du vase, on ne risque point de dissoudre le fluorure de lithium qui ne se trouve pas encore sur le filtre et on est sûr de cette façon qu'il ne reste plus de sels alcalins sur le filtre.

On effectue rapidement les lavages de fluorure de lithium à l'eau ammoniacale autant que possible par décantation (1 partie en volume d'eau pour 2 parties d'ammoniaque) et il ne faut pas employer un volume de plus de 40 centimètres cubes d'eau de lavage. De même la précipitation ne doit pas se faire qu'avec 20 à 25 centimètres cubes de fluorure d'ammonium ammoniacal.

La quantité du sel de lithium à analyser ne doit pas dépasser 0 gr. 6 à 0 gr. 9

Dans les conditions indiquées plus haut les résultats obtenus ne laissent rien à désirer.

Détermination des solubilités. — Pour préparer les échantillons il faut dissoudre des quantités croissantes d'un sel dans une dissolution d'un autre sel dans l'eau

en ayant soin qu'un sel solide se trouve toujours au fond ; en effet, pour qu'une solution soit en équilibre avec le sel à une température définie il faut qu'elle soit saturée par rapport à ce sel et dans ces conditions, il doit toujours se dissoudre la même quantité de la matière si la substance solide se trouve en excès. Le poids et les dimensions de l'excès n'interviennent pas.

Quand on fait les prélèvements il faut s'assurer que l'équilibre est effectivement atteint. Dans ce but il faut laisser les échantillons à des conditions de température constantes et bien définies, avoir soin d'agiter soigneusement les ballons contenant les sels en dissolution pour faciliter par un contact plus intime l'établissement de l'équilibre, puis faire les prélèvements à plusieurs reprises, jusqu'à ce que les résultats des plusieurs analyses consécutives soient absolument pareils.

Appareils employés. — Pour maintenir les échantillons à une température définie, on s'était servi au besoin d'un grand réservoir rempli d'eau qui était traversé par un serpentin en plomb où circulait l'eau froide du robinet et qui permettait ainsi de maintenir l'appareil à une température beaucoup au-dessous de la température ambiante du laboratoire.

Pour les températures de 20° environ on employait un régulateur à toluène, le bain était agité par un agi-

tateur mécanique ce qui permettait d'avoir une température bien régulière. Les pertes d'eau étaient compensées par des ballons remplis d'eau et communiquant avec le bain. Dans ces conditions on arrivait à régler le bain à une température constante à un demi-degré.

Les analyses faites des eaux mères saturées baignant les cristaux donnaient les points de la courbe de solubilité et permettaient de constater par l'apparition des angles entre les courbes, l'existence ou l'absence de sels doubles définis.

Quand on s'était servi du grand bain réservoir, les échantillons étaient placés dans des petits ballons qu'on agitait le plus souvent possible à la main et on faisait les prélèvements à la pipette.

Comme à des températures supérieures à 20° il n'est pas commode d'effectuer les prélèvements à l'aide d'une pipette, pour ne pas avoir d'erreur par les pertes de la vapeur d'eau, dans ces cas, on s'était servi d'un petit appareil à décantation par écoulement, qui a l'avantage d'être très commode et ne comporte pas d'erreurs.

L'appareil (fig. 1) consiste en un gros tube étiré au bout inférieur ; c'est dans ce tube que se trouve la substance à étudier. Ce tube est fermé à l'aide d'un bouchon en caoutchouc à un trou, que traverse un gros tube capillaire garni à son bout inférieur d'un petit tube de caoutchouc à vide qui ferme la partie étirée du gros tube réservoir ; il lui sert de soupape, et la partie supérieure de ce caoutchouc est entourée du

coton qui sert de filtre au moment de la décantation, puisque c'est au-dessus de ce coton que se trouvent la substance solide et la solution aqueuse.

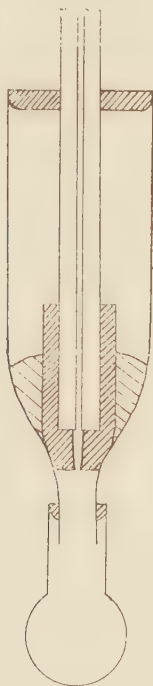


FIGURE 1

La décantation se fait au moment voulu dans un petit ballon dans lequel pénètre le bout étiré du gros tube.

Pour que la décantation puisse se faire sans qu'il y ait changement de température l'appareil tout entier

est plongé dans un bain d'eau (réservoir en verre) de manière à pouvoir observer la marche de l'opération.

Pour faire la décantation on a qu'à soulever légèrement le tube capillaire et la liqueur filtre dans le petit ballon, traversant goutte à goutte toute la colonne du sel solide. La quantité du solide doit être assez grande par rapport au liquide pour pouvoir être sûr de la saturation de la liqueur filtrée étant donné que l'agitation est impraticable dans ce cas.

Avant de soulever le piston (tube capillaire) il faut aspirer par ce tube capillaire afin de faire le vide dans le petit ballon à décantation pour faciliter ainsi l'écoulement de la liqueur.

Une fois la décantation faite on baisse le petit piston pour arrêter l'écoulement de la liqueur, on retire entièrement l'appareil du bain, on bouche rapidement le petit ballon, on le pèse, puis on dessèche la solution et on fait l'analyse.

D'habitude on préparait le sel et sa solution à une température à laquelle on voulait l'étudier ou plutôt à une température légèrement supérieure, et une fois préparé, on l'introduisait dans l'appareil décrit plus haut, c'était pour éviter que la substance ne se prenne en bloc, et n'empêchât la filtration. Si l'on ne prenait pas cette précaution il arrivait très souvent que la substance au moment de la formation du sel double n'étant pas agitée se prenait en bloc.

Il faut toujours tâcher d'avoir un grand volume du sel solide et fort peu de solution.

Avec les sulfates de lithium en présence des sulfates alcalins, une demi-heure, dans les conditions indiquées plus haut suffit pour que l'équilibre soit atteint.

Pour déterminer les concentrations aux points triples on s'était servi du même appareil en y remplaçant le tube capillaire par un petit tube en verre ordinaire assez large pour pouvoir y enfoncer le thermomètre. La température du point invariant étant déterminée à l'avance au moyen du dilatomètre, on cherchait à établir bien exactement la température du bain et la température dans l'intérieur de l'appareil décanteur ; mais ayant toujours soin de monter tout d'abord un peu plus haut que la température déterminée et puis on observait le moment de la transformation. Une fois la transformation observée on maintenait le bain pendant dix minutes environ exactement à la température de transformation et on procédait alors à la décantation.

Dans ces conditions on était sûr de se trouver bien en présence du point triple entre le sel simple et les deux sels doubles.

C'est de cet appareil qu'on s'était servi le plus souvent lorsque les conditions de température ne s'y opposaient pas ; à 0° p. e. on était obligé de recourir au prélèvement à la pipette.

Pour les cas où l'apparition des cristaux est très nette,

on employait un appareil (fig. 2) qui est très commode et qui consiste en un tube de gros calibre dans lequel se fait la dissolution. Le bouchon de ce tube était muni de quatres trous ; 1° le premier laissait passer un gros tube capillaire en communication avec le vide et de

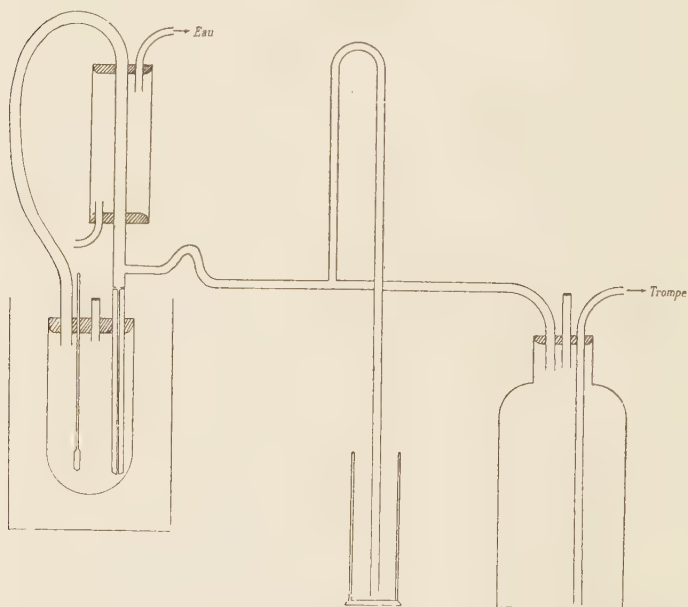


FIG. 2

cette façon on pouvait maintenir la solution en ébullition et produire ainsi son agitation : 2° le deuxième trou était muni du tube à dégagement de la vapeur d'eau qui retombait de nouveau dans le gros tube par le tube capillaire après avoir traversé le réfrigérant à eau ; 3° dans le troisième trou plongeait le

thermomètre et enfin 4° le dernier trou portait un petit tube par lequel on pouvait ajouter soit de l'eau soit la substance solide sans démonter l'appareil.

Le tube qui traversait le réfrigérant communiquait avec un manomètre à mercure suivi d'un gros flacon de quelques litres à travers lequel se faisait le vide et qui permettait en même temps de régler à volonté le manomètre par une entrée d'air qui se faisait au moyen du petit tube que supportait ce flacon.

Le gros tube rempli du sel à étudier plongeait dans un bain d'eau à travers lequel on pouvait observer ce qui se passait dans le tube.

Etant donné qu'on connaissait la quantité de la substance et de l'eau mises dans le tube, en voyant apparaître les premiers cristaux, on notait la température et après le calcul on pouvait marquer les points correspondants aux liqueurs saturées.

Mais bien que cet appareil puisse servir pour faire des mesures exactes sans avoir besoin de recourir aux analyses, il ne pouvait pas donner toute satisfaction dans le cas des solutions étudiées, parce que l'apparition des cristaux ne s'observe pas rigoureusement à la température à laquelle ils se forment, à cause de leur transparence. Mais toutefois grossièrement on pouvait déterminer la solubilité du sel.

Tels étaient les différents appareils dont on s'était servi et qui tous sont bien simples.

SYSTÈME : **Sulfate de lithium. — Sulfate
de potassium**

Les dissolutions des mélanges de sulfate de lithium et de potassium dans l'eau étaient examinées tout d'abord à 20°. L'équilibre pour ces sels est très vite atteint. Pour s'assurer que l'équilibre était effectivement établi on faisait un premier prélèvement après une heure environ et l'on faisait l'analyse d'un poids connu de solution, puis on remettait les petits ballons contenant la substance à étudier dans le tourniquet mécanique, afin de bien agiter les ballons ; après cinq heures on faisait un second prélèvement et ensuite un troisième le lendemain, les ballons étant agités continuellement.

Plusieurs analyses consécutives étant concordantes on considérait l'équilibre comme stable. On a pu observer que l'équilibre entre le sulfate de lithium et le sulfate de potassium était complètement obtenu après que les sels restaient pendant une heure à la température de 20°. Une légère modification de température n'occasionne pas de modifications appréciables dans les conditions d'équilibre c'est-à-dire dans la composition de la liqueur saturée.

Ces expériences donnent lieu cependant à une difficulté importante.

En thèse générale l'état final d'équilibre d'un système chimique est indépendant de l'état initial des

corps mis en présence. Il n'en est pas ainsi dans le cas actuel, car le sulfate de potassium introduit dans la solution de sulfate de lithium en cristaux même infiniment petits, puisque réduit en une poudre très fine, se recouvre même dans ces conditions d'une couche de sel double qui l'isole complètement de la solution et s'oppose à l'établissement de l'équilibre.

On se rend compte très facilement de ce fait en mettant un gros cristal de sulfate de potassium (de 1/2 cm. environ) dans une solution de sulfate de lithium. En faisant la coupe de ce cristal, après l'avoir laissé pendant un temps assez long en présence de la solution du sulfate de lithium et après avoir fait plusieurs analyses consécutives des eaux mères et qui donnaient des résultats concordants, on apercevait *que le cristal n'était* presque pas attaqué, il était seulement au bord couvert d'une couche très mince de sel double, toute la surface du cristal restant à l'état primitif de sulfate de potassium pur. Cette couche était suffisante pour empêcher l'attaque complète du cristal et pouvait donner lieu à des erreurs importantes, étant donné qu'on pouvait très facilement considérer cet équilibre tout à fait de hasard comme un équilibre stable, définitif.

On peut observer le phénomène de cette couche formée sur le cristal, à l'œil nu.

On a laissé ce gros cristal dans les conditions de température déterminées pendant deux semaines en agitation constante et on n'a pas pu arriver à une atta-

que plus profonde. Les analyses faites le premier jour et après deux semaines étaient identiques. On évite cet inconvénient en procédant en sens inverse, c'est-à-dire en introduisant le sulfate de lithium dans une dissolution de sulfate de potassium ; mais il faut alors préparer la solution à l'ébullition en raison de la trop faible solubilité du sulfate de potassium à froid.

Pour doser le sulfate de lithium en présence de sulfate de potassium on a appliqué la méthode au fluorure avec la correction qu'on a déjà mentionnée plus haut et par suite en modifiant légèrement la correction nécessitée par l'entraînement de ce fluorure. Le sulfate de potassium a été dosé par différence entre le poids total de deux sels et celui du sulfate de lithium trouvé.

Les analyses des eaux mères saturées avec des concentrations différentes de deux sels à 20° ont donné les nombres suivants :

100 parties de solution d'eau en grammes :

Sulfate de Lithium	SO ⁴ K ²
34,6	—
35,6 p. inv.	3,6 p. inv.
30,1	4,8
22,8	7,6
19,5	9,4
13,3 p. inv.	13,1 p. inv.
7,9	12,6
—	12,1

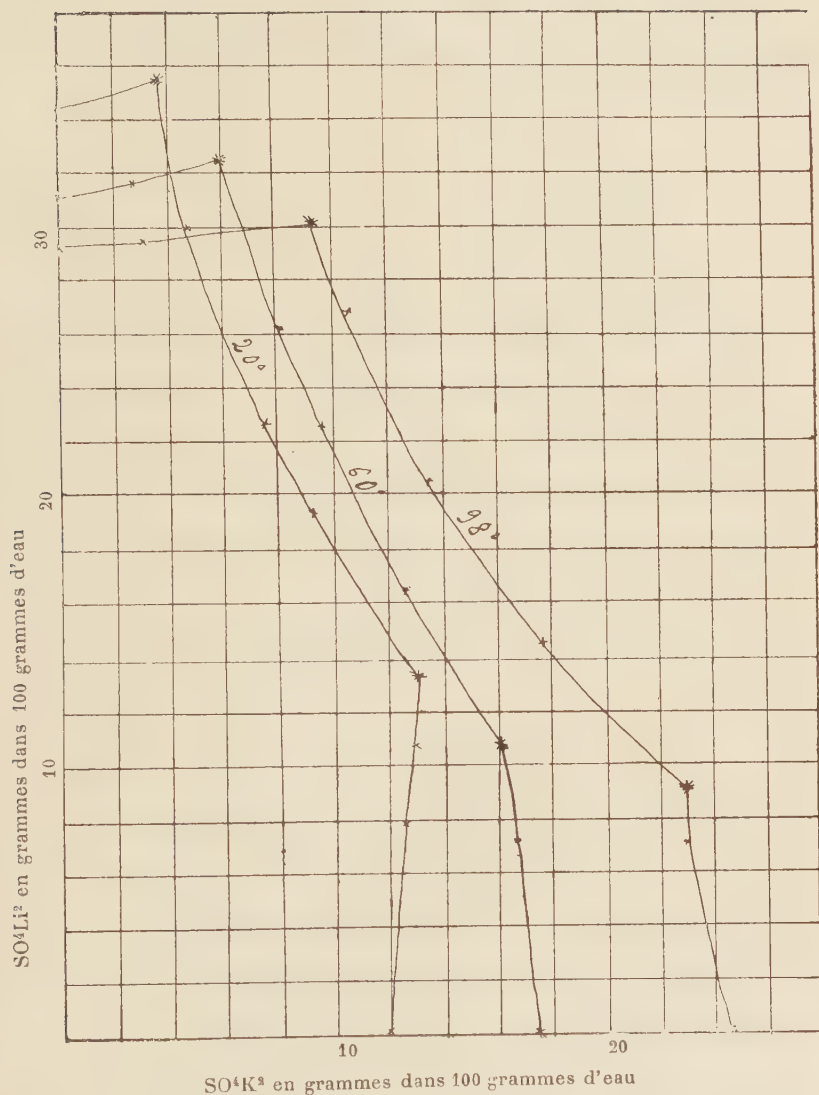


FIG. 3. — Isothermes du système : sulfate de lithium, sulfate de potassium.

Ainsi comme on voit d'après la courbe (*fig. 3*) les deux points anguleux de la courbe à 20° sont obtenus pour la composition de :

	I	II
Sulfate de Li.	35,6	13,3
Sulfate de K.	3,6	13,1

Comme on voit pour le système : sulfate de lithium, sulfate de potassium à 20° la solubilité du sulfate de lithium augmente jusqu'à l'apparition du sel double.

Pour s'assurer que c'étaient bien les points univariants après les avoir trouvés, on ajoutait soit un excès du sulfate de lithium, soit un excès du sulfate de potassium et on vérifiait par analyse, que la composition de la liqueur n'avait pas changé.

La partie de la courbe se trouvant entre les deux points anguleux correspond au composé défini de formule.



Après avoir fait l'analyse des eaux mères et s'être bien assuré que la liqueur était saturée, on séparait les cristaux contenus au fond du ballon par une filtration très rapide sur un entonnoir de porcelaine par aspiration à la trompe à eau, puis on essorait soigneusement les cristaux entre des feuilles du papier filtre; et on laissait bien égoutter par compression le liquide qui pouvait adhérer aux cristaux. Puis pour débarrass-

ser définitivement les cristaux de toute eau entraînée on les séchait jusqu'à 105°.

Le poids des cristaux essorés tout simplement et celui des cristaux desséchés à 105° était le même.

Une fois les cristaux séchés et pesés jusqu'au poids constant on les chauffait de plus en plus fort pour s'assurer qu'ils étaient anhydres. Il fallait les chauffer très doucement dans une capsule en porcelaine couverte d'un verre de montre par suite des projections occasionnées par les décrépitements du sel.

En ce qui concerne les cristaux du sel double déjà après séchage à 105° il ne contenait plus d'eau et par suite ne changeaient plus de poids et ainsi on était sûr qu'ils étaient anhydres.

Du poids total de deux sulfates on déduisait le poids de sulfate de potassium par différence ; le sulfate de lithium étant dosé comme plus haut directement à l'état de fluorure.

Les analyses des cristaux recueillis à 20° et correspondant aux solutions saturées se trouvant sur la branche de la courbe de sel double répondent bien à la formule.



Voici les résultats d'analyses du sel solide :

	Calculé	Trouvé	Trouvé
$\text{SO}^{\bullet}\text{Li}^3$. . .	38,72	38,70	38,70
$\text{SO}^{\bullet}\text{K}^2$. . .	61,28	61,30	61,30

Comme on voit d'après l'analyse le sel double correspond exactement à la formule du composé défini



Ce composé était déjà signalé (1).

Pour connaître la solubilité du sulfate de lithium en présence du sulfate de potassium à d'autres températures on a fait des isothermes correspondant à 60° et 98°.

L'examen des eaux mères saturées à ces températures a donné les résultats suivants :

A chacune de ces températures on avait une isotherme composée de trois branches des courbes dont deux correspondaient aux sels simples dont on est parti et entre ces deux courbes on voyait celle du sel double.

Voici les résultats d'analyses des eaux mères saturées, à 60° et à 98°.

1. La forme de l'isotherme de 20° pour ce système et pour les deux systèmes suivants (sulfate de lithium et d'ammonium et sulfate de lithium et de sodium) a été d'ailleurs confirmée par toute une série d'analyses faites sur des *volumes* connus de solution et qui ne sont pas reproduites ici.

SO^4Li^2	SO^4K^2
60°. — $\overline{31,2}$	—
31,9	2,7
32,5 p. inv.	6,0 p. inv.
26,3	8,2
22,6	9,8
16,5	12,8
10,6 p. inv.	16,3 p. inv.
7,1	16,8
—	17,6
SO^4Li^2	SO^4K^2
98°. — $\overline{29,3}$	—
29,6	3,1
30,2 p. inv.	9,3 p. inv.
27,0	10,7
20,7	13,7
14,6	17,9
9,0 p. inv.	23,1 p. inv.
7,0	23,0
—	24,9

Le sel double formé à 60° est compris entre deux points invariants (fig. 3) à cette température de composition

	I	II
SO^4Li^2	$\overline{32,5}$	$\overline{10,6}$
SO^4K^2	6,0	16,3

et les deux points invariants de l'isotherme à 98° correspondent à :

Spielrein

	I	II
SO^4Li^2	30,2	9,0
SO^4K^2	9,3	23,1

Si l'on regarde l'allure générale des points anguleux (fig. 3) à chacune des trois températures mentionnées, *à priori* déjà on peut supposer qu'aucun sel nouveau n'a pris naissance, que le sel double formé est le même à 60° et 98° que celui à 20°, puisque les points anguleux de ces trois isothermes peuvent être réunis par deux lignes d'allure très régulière, suivant lesquelles l'équilibre est univariant.

L'analyse du sel solide formé en présence de la solution saturée correspondante aux branches des sels doubles à 60° aussi bien qu'à 98° a donné toujours le même sel qu'à 20° de formule $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{K}^2$. Ainsi l'hypothèse était bien confirmée qu'à toutes les températures jusqu'à 100° le seul composé défini $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{K}^2$ existe.

Plusieurs auteurs déjà parlaient de ce composé, mais les uns en signalaient l'existence, les autres au contraire la niaient.

Dans les présentes recherches qui étaient cependant complètes au point de vue solubilité on n'a pas pu voir à aucune température apparaître les deux autres sels qu'on a signalé et qui répondraient aux formules $\text{SO}^4 \text{Li}^2 2 \text{SO}^4\text{K}^2$ et $4 \text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{K}^2 5 \text{H}^2\text{O}$.

On peut admettre sans aucune erreur qu'aucun autre sel que SO^4K^2 , SO^4Li^2 ne peut exister jusqu'à 100°.

Au point de vue de la classification des métaux on a souvent cherché les analogies qui existent entre le lithium et les métaux alcalins d'une part, les métaux alcalino-terreux d'autre part.

Il est intéressant de mentionner ici que la composition du sel double formé par le sulfate de lithium avec le sulfate de potassium ne correspond pas à la formule de la syngénite $\text{SO}^+\text{CO} \text{ SO}^+\text{K}^2 \text{ H}^2\text{O}$ ni à celle du sulfate $\frac{5}{3} \text{SO}^+\text{CO} \text{ SO}^+\text{K}^2 \text{ H}^2\text{O}$. La léonite et la schœnite qui sont des sulfates de potassium et de magnésium n'ont pas non plus de composition analogue à celle du sulfate de potassium et de lithium.

SYSTÈME : Sulfate de lithium. — Sulfate d'ammonium

Avec le sulfate d'ammonium les équilibres s'établissent beaucoup plus facilement qu'avec le sulfate de potassium.

Ici l'ordre dans lequel on introduit les substances aussi bien que la température à laquelle on prépare les dissolutions n'interviennent pas ; c'est-à-dire cela n'a aucune importance si les sels sont préparés complètement à froid ou à chaud, à 20° on trouve toujours les mêmes résultats. Aussitôt qu'on met les deux sels en présence dans l'eau et que la concentration des eaux mères correspond au dépôt du sel double $\text{SO}^+\text{Li}^2 \text{ SO}^+\text{Am}^2$, le sel solide se prend instantanément en bloc, tout

de même comme d'habitude on vérifiait que les sels étaient bien en équilibre stable par plusieurs analyses consécutives ; chacune étant faite au moins dans un intervalle de trois à quatre heures.

Les analyses des eaux mères dans ces cas étaient faites par volatilisation de SO^4Am^3 . Un poids connu des eaux mères, dont on s'était assuré à l'avance qu'elles étaient saturées, étaient desséchées jusqu'à 140° à poids constant puis on calcinait plus fortement jusqu'à volatilisation complète du sulfate d'ammonium, ce qu'on vérifiait également par des pesées répétées jusqu'au poids invariant et on déduisait le sulfate de lithium par différence.

Cette méthode d'analyse s'appliquait avec exactitude à condition de mener l'opération très lentement de façon à ne rien perdre ni par entraînement, ni par décrépitement. Il faut pour cela couvrir la capsule dans laquelle on opère, et ne pas opérer vite, puisque en allant brusquement on risque les pertes par entraînement du sulfate de lithium et par décrépitement.

Les analyses des eaux mères de différentes concentrations ont donné les nombres suivants : à 20° .

100 p. d'eau dissolvent en grammes :

SO^4Li^3	SO^4Am^3
—	—
20°. — 34,6	—
35,5	5,2
38,8 p. inv.	17,2 p. inv.
34,4	21,3
25,5	33,5
23,5	36,8
18,1	47,5
16,2	52,1
13,0	62,2
12,6 p. inv.	72,9 p. inv.
8,6	73,8
—	76,0

Comme on voit ici (fig.4) pareillement qu'avec le sulfate de potassium la solubilité du sulfate de lithium augmente dans la dissolution de sulfate d'ammoniaque jusqu'à une teneur maximum, correspondante à 20°

à 38,8 de SO^4Li^3

à 17,2 de SO^4Am^2

point où il se forme un angle avec la branche du sulfate de lithium. La courbe suit une marche régulière ensuite jusqu'à la composition :

de 12,6 SO^4Li^3

de 72,9 SO^4Am^2

où il se forme un nouvel angle avec le sel de sulfate d'ammonium.

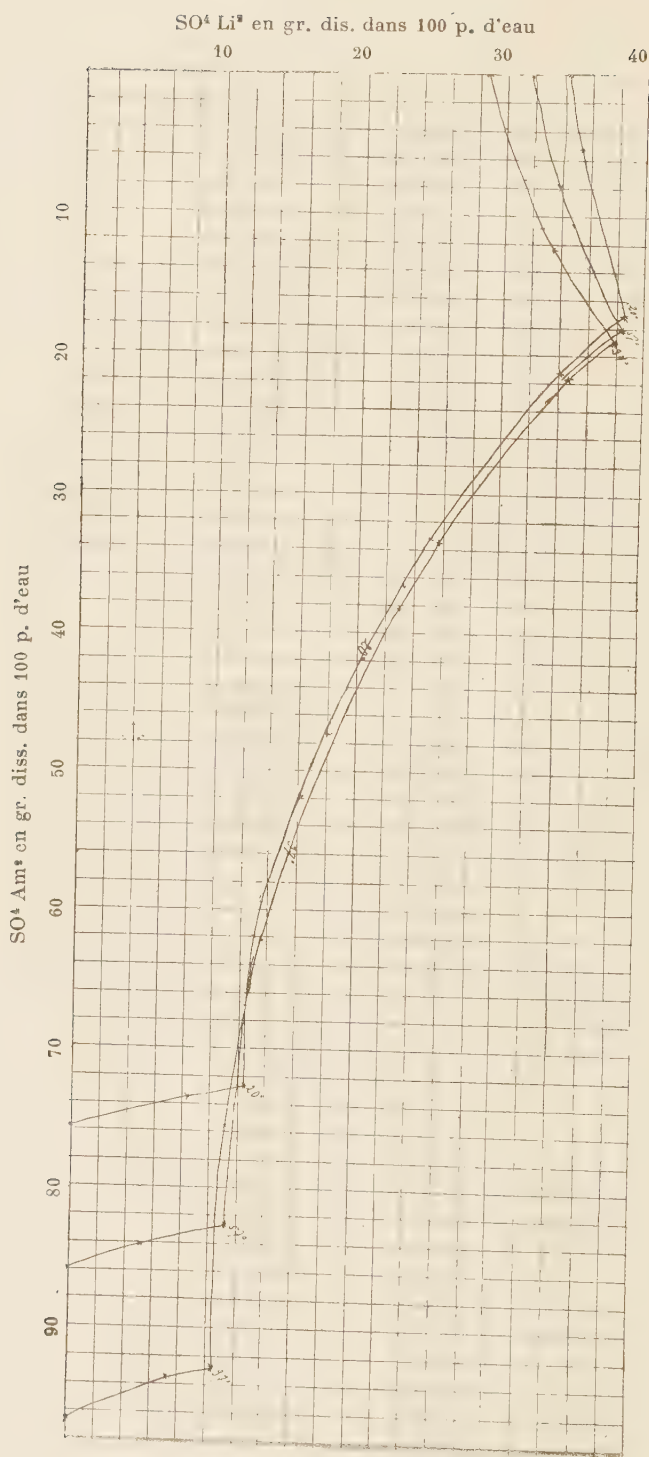
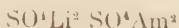


FIG. 4. — Isothermes du système sulfate de lithium, sulfate d'ammoniaque.

Ces deux points anguleux, qui sont des points univariants, renferment entre eux la branche du sel double dont l'analyse a donné le composé défini :



qui correspond comme formule au sel double rencontré dans le système sulfate de lithium-sulfate de potassium.

L'analyse du sel double $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{ SO}^4\text{Am}^2$ était faite de deux façons.

Sur une partie du sel on faisait l'analyse à l'état de fluorure de lithium et on déduisait par différence entre le poids total, le poids de sulfate d'ammonium.

Sur une autre partie on effectuait l'analyse par volatilisation du sulfate d'ammoniaque et par différence on calculait le poids de sulfate de lithium.

Les analyses faites de l'une ou de l'autre façon concordent toujours entre elles et ont permis de déterminer l'existence du sel double $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{ SO}^4\text{Am}^2$.

L'analyse du sel double était toujours faite sur des échantillons prélevés sur différentes parties de la branche correspondante au sel double.

Nombres rapportés à 100 grammes du sel double :

	SO^4Li^2	SO^4Am^2
Calculé.	45,46	54,54
Trouvé par volatilisation. {	45,44 45,43	54,56 54,57
Trouvé à l'état de fluorure. {	45,48 45,48	54,52 54,52

Les cristaux étaient cueillis de la même façon que les cristaux du sulfate de potassium par aspiration à la trompe à eau et essuyage entre le papier filtre.

Le composé SO^4Li^2 SO^4Am^2 ne s'altère pas à l'air.

On a continué l'étude de solubilité du sulfate de lithium dans le sulfate d'ammonium en fonction de la température jusqu'à 100° .

Cette étude a donné des résultats très intéressants : la solubilité du sel double trouvé à 20° reste constante jusqu'à 100° .

Les eaux mères saturées à 57° et 97° ont donné les nombres suivants :

Toujours rapportés en grammes pour 100 parties d'eau.

SO^4Li^2	SO^4Am^2
97°. — 31,2	—
34,0	8,0
38,6 p. inv.	18,2 p. inv.
11,3 p. inv.	82,8 p. inv.
5,5	84,4
—	86,2
SO^4Li^2	SO^4Am^2
97°. — 29,7	—
33,9	11,4
38,0 p. inv.	19,2 p. inv.
34,9	21,6
25,9	33,7

SO^4Li^2	SO^4Am^2
—	—
22,8	39,1
13,4	62,3
11,3	76,1
10,6 p. inv.	93,1 p. inv.
7,2	93,9
—	97,0

Ainsi comme on voit d'après ce tableau la solubilité du sel double reste constante jusqu'à 100° ; les points invariants à ces températures du côté du sulfate de lithium ne se déplace presque pas :

	20°	57°	97°
SO^4L^2	38,8	38,6	38,0
SO^4Am^2	17,2	18,2	19,2

et l'autre point invariant du côté du sulfate d'ammoniaque se déplace proportionnellement à la solubilité avec la température du sulfate d'ammoniaque, c'est-à-dire que le champ d'existence du sel double augmente un peu avec la température.

Voici les nombres des points invariants correspondants :

	20°	57°	97°
SO^4Li^2	12,6	11,3	10,6
SO^4Am^2	72,9	82,8	93,1

Pour rendre plus nette la représentation de l'augmentation du champ d'existence du sel on reproduit

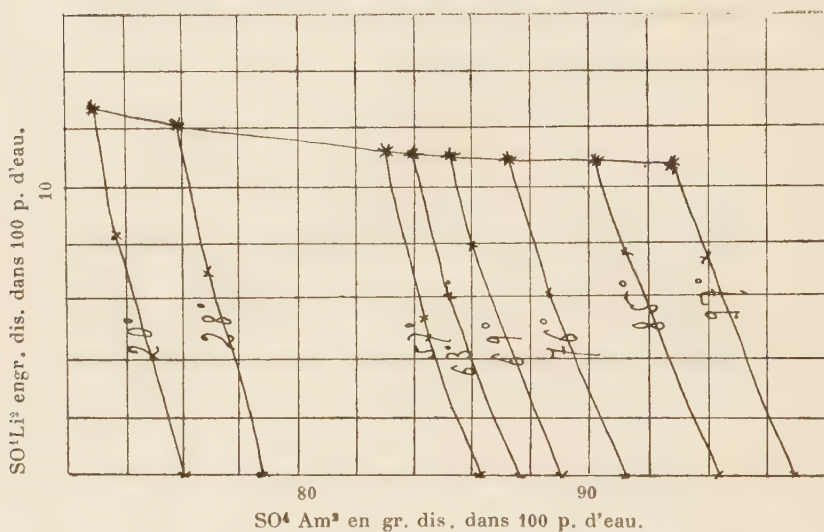


FIG. 5.

sur la figure 5 quelques branches d'isothermes correspondant à la présence de sulfate d'ammoniaque solide à différentes températures, dont voici le tableau :

SO^4Li^3	SO^4Am^3
20°. — 12,6 p. inv.	72,9 p. inv.
8,6	73,8
—	76,0
28°. — 12,1 p. inv.	75,8 p. inv.
10,6	76,1
6,9	76,4
—	78,8

SO ⁴ Li ⁺	SO ⁴ Am ⁺
57°. — 11,2 p. inv.	83,1 p. inv.
5,5	84,4
—	86,2
65°. — 11,2 p. inv.	83,9 p. inv.
6,2	85,5
—	87,8
69°. — 11,2 p. inv.	85,4 p. inv.
8,0	86,2
—	89,2
76°. — 11,0 p. inv.	87,1 p. inv.
6,1	88,4
—	91,2
80°. — 11,0 p. inv.	88,0 p. inv.
8,2	89,2
—	91,9
85°. — 10,9 p. inv.	90,3 p. inv.
7,7	91,2
—	94,4
97°. — 10,6 p. inv.	93,1
7,2	94,0
—	37,0

En résumé les solutions mixtes de sulfate de lithium et d'ammonium ne donnent lieu qu'à la formation d'un seul sel double.

Les courbes déterminées à 20°, 58°, 97°, viennent se superposer presque complètement dans la région du

sel double, comme on peut s'en rendre compte sur la figure 4. Ce sel a donc une solubilité invariable en fonction de la température.

Les travaux théoriques et expérimentaux de M. Le Chatelier sur la variation des équilibres ont établi, entre autres choses, que la chaleur de dissolution d'un sel dans sa solution presque saturée est négative si la solubilité est croissante avec la température, et positive si la solubilité est décroissante avec la température.

De ce fait que la solubilité du sulfate SO^4Li^2 SO^4Am^2 , est constante à toute température, nous devons donc conclure que sa chaleur de dissolution est nulle.

Ce sel était déjà signalé. On n'a indiqué aucun autre sel double capable de se former et dans ces recherches on en a rencontré non plus aucun autre composé défini.

SYSTÈME : Sulfate de lithium. — Sulfate de sodium

1° SULFATE DE LITHIUM, SULFATE DE SODIUM HYDRATÉ

La solubilité du sulfate de lithium dans le sulfate de sodium a conduit aux résultats suivants.

Si l'on observe cette solubilité à 0° on trouve déjà à cette température une courbe à trois branches, dont les eaux mères saturées correspondent à :

Nombre de grammes solubles dans 100 grammes d'eau :

SO ⁴ Li ³	SO ⁴ Na ²
35,6	—
33,1	3,4
31,4 p. inv.	5,9 p. inv.
29,4	6,0
27,5	5,9
23,5	7,3
21,4	8,6
19,5	10,1
18,5 p. inv.	11,4 p. inv.
14,6	9,6
8,4	7,0
—	5,2

D'après la *figure 6* on voit que l'isotherme à 0° présente une courbe à trois branches, dont l'une forme avec les deux autres deux points anguleux, qui sont les limites extrêmes du sel double formé et de deux sels simples mis en présence.

Les deux points invariants à cette température sont :

	I	II
Sulf. Li.	31,4	18,5
Sulf. Na	5,9	11,4

L'analyse du produit solide correspondant à cette branche de courbe a donné un sel de formule SO⁴Li², SO⁴Na², 5 1/2 H²O.

L'analyse du produit solide prélevé sur différentes

régions de la courbe était faite comme d'habitude à l'état de fluorure.

L'analyse a donné des nombres suivants :

	Calculé	Trouvé	Trouvé
Sulf. Li. . .	31 gr. 33	31 gr. 32	31 gr. 30
Sulf. Na . .	43 — 32	43 — 33	43 — 35
H ² O. . .	25 — 35	25 — 38	25 — 41

Ainsi, comme on voit, l'analyse répond exactement au produit SO^4Li^2 , SO^4Na^2 , 5 1/2 H²O ; mais comme il y a un léger excès d'eau et comme le sel s'effleurit très rapidement à l'air on peut supposer que le sel peut renfermer jusqu'à 6 molécules.

En continuant l'étude de la solubilité à 21°, on s'était de nouveau trouvé en présence d'une courbe à trois branches, ce qui démontrait de nouveau l'existence d'un sel double (fig. 6).

Les analyses des eaux mères saturées ont donné pour 100 grammes d'eau à 21° :

SO^4Li^2	SO^4Na^2
33,8	—
32,6	3,0
30,4	8,4
29,5 p. inv.	11,4 p. inv.
29,0	11,6
27,3	12,2
25,2	13,3

SO ⁴ Li ²	SO ⁴ Na ²
21,7	15,4
18,6	18,2
16,8 p. inv.	20,0 p. inv.
15,7	19,9
12,4	19,6
—	19,1

La branche de courbe comprise entre les deux points invariants à cette température correspondant à :

	I	II
SO ⁴ Li ²	29,5	16,8
SO ⁴ Na ²	11,4	20,0

renferme un sel double, mais différent de celui à 0° et dont la composition est SO⁴Li², 3 SO⁴Na², 12 H²O.

L'analyse de ces produits à deux extrémités opposées de la courbe à donné :

	Calculé	Trouvé	Trouvé
SO ⁴ Li ² . . .	14 gr. 50	14 gr. 53	14 gr. 48
SO ⁴ Na ² . . .	56 — 78	56 — 75	57 — 00
H ² O. . . .	28 — 72	28 — 23	28 — 41

Comme on voit le sel répond bien à la formule SO⁴Li² 3 SO⁴Na² 12 H²O ; il y a c'est vrai un léger manque d'eau, mais ce sel s'effleurit vite à l'air.

Sur la chaux il devient complètement anhydre après trois jours.

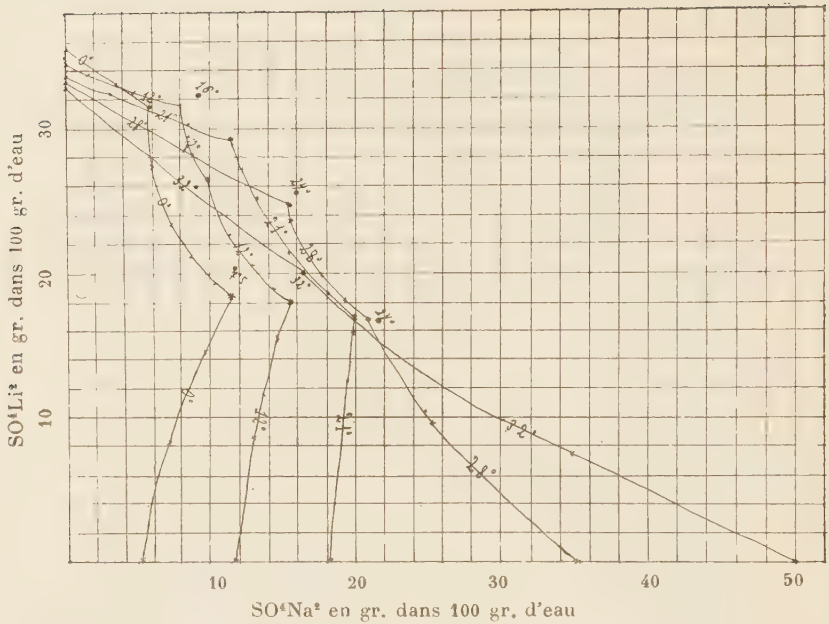


Fig. 6. — Isothermes du système sulfate de lithium, sulfate de soude anhydre.

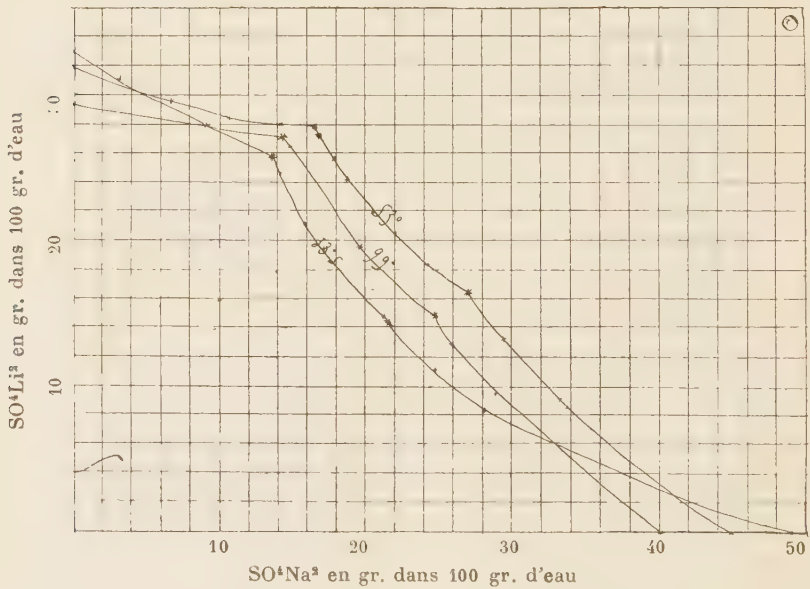


Fig. 7. — Isothermes du système sulfate de lithium, sulfate de sodium anhydre.

Sur le chlorure de sodium il se conserve tel qu'on l'a cueilli.

Etant donné que le sel à 21° n'est plus le même que

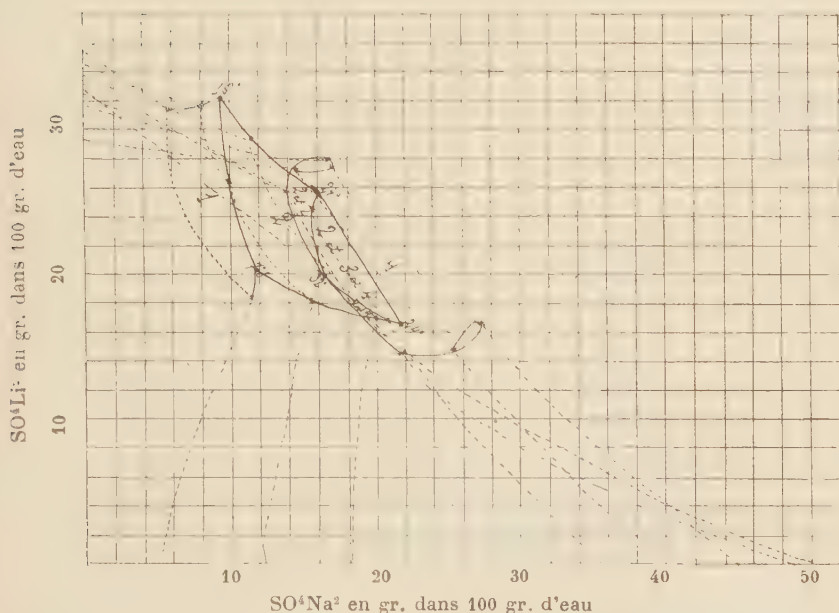


FIG. 8. — Isotherme et domaine des sels doubles, en projection horizontale.
Les traits continus indiquent les contours des domaines et des sels doubles et les traits pointillés indiquent les isothermes.

le sel à 0°, on a cherché à voir comment se faisait le passage du sel $\text{SO}_4\text{Li}^+ \text{SO}_4\text{Na}^+ 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (qu'on appellera sel 1), à $\text{SO}_4\text{Li}^+ 3 \text{SO}_4\text{Na}^+ 12 \text{H}_2\text{O}$ (ce sel on l'appellera sel 2). Dans ce but on a fait une isotherme à 12° et on a eu comme analyse des eaux mères les résultats donnés ci-dessous (fig. 6).

SO^4Li^2	SO^4Na^2
34,8	—
34,0	1,5
32,6	4,7
31,8 p. inv.	8,0 p. inv.
29,5	8,5
28,3	8,8
26,4 p. inv.	9,8 p. inv.
22,9	11,4
20,8	13,1
19,0	14,2
18,0 p. inv.	15,3 p. inv.
15,6	14,5
11,5	13,6
8,7	13,0
—	11,8

Comme on voit ici il y a quatre branches de courbe au lieu de trois branches comme dans les deux cas précédents et on voit que les deux sels doubles qui existent l'un à 0° (sel 1) et l'autre à 21° (sel 2), subsistent les deux l'un à côté de l'autre à 12° .

Le point invariant à cette température séparant les deux sels doubles correspond à :

SO^4Li^2	26,4
SO^4Na^2	9,8

Le sel $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ existe à la température de 12° entre les deux points anguleux suivants :

	I	II
SO ⁴ Li ²	31,8	26,4
SO ⁴ Na ²	8,0	9,8

Le sel SO⁴Li² 3 SO⁴Na² 12 H²O à pour limite, toujours, le point univariant commun au sel 1 et au sel 2 et de l'autre côté le point limite entre le sel double et le sulfate de soude.

	I	II
SO ⁴ Li ²	26,4	18,0
SO ⁴ Na ²	9,8	15,3

Pour préciser les choses on a cherché le moment où le sel 1 commence à exister en même temps que le sel 2 et d'autre part le moment où le sel 1 cesse d'exister.

Pour déterminer la température à laquelle la transformation s'opérait, on s'était servi de la méthode dilatométrique

Une fois la température de transition observée, on cherchait à déterminer la composition de la solution en équilibre en même temps, et avec le sel simple mis en présence, et avec les deux sels doubles formés.

Les figures 6 et 8 indiquent les divers points invariants mentionnés ci-après.

On a trouvé que le sel 1 commençait à exister en même temps que le sel 2 à la température de 7°5 pour une composition de :

SO^4Li^2	20,4
SO^4Na^2	11,7

et qu'il cessait d'exister tout à fait à 16° pour :

SO^4Li^2	32,2
SO^4Na^2	9,3

Il faut mentionner que les deux points invariants celui de 7°5 et de 16° qui limitent le sel 1 servent également de limite commençante du sel 2.

En continuant à rechercher les points de transformation du sel 2 on a trouvé, toujours au moyen de dilatomètre, qu'à 24°, il se produisait une transformation. L'isotherme de 24° sert sensiblement de limite supérieure au domaine d'existence de ce sel.

A 24° il y avait deux points de transformation :

L'un à }	SO^4Li^2	26,0
	SO^4Na^2	14,9
L'autre à }	SO^4Li^2	16,5
	SO^4Na^2	21,4

Ainsi ces deux points invariants étaient la limite finale du composé $\text{SO}^4\text{Li}^2 \cdot 3 \text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

En poursuivant plus loin les recherches des points de transformation on observait un nouveau point de transformation à 32°.

Ainsi il fallait rechercher quel corps existait entre 24° moment de disparition du sel 2 et 32°.

Pour cela on a fait l'étude de solubilité du sulfate de lithium dans le sulfate de soude à 28° (fig. 6).

Comme résultat d'analyse des eaux mères saturées à 28° on a obtenu :

SO^4Li^2	SO^4Na^2
34,0	—
28,2	8,3
24,7 p. inv.	14,8 p. inv.
23,6	15,2
19,6	17,5
17,9	19,0
16,5 p. inv.	20,5 p. inv.
10,3	24,9
—	35,1

exprimés en gr. dans 100 p. d'eau.

Ici encore on voit une isotherme formée de trois branches de courbe avec deux points anguleux à :

	I	II
SO^4Li^2	26,0	16,5
SO^4Na^2	14,8	21,5

L'analyse du produit solide au contact des eaux mères près de ces deux points extrêmes a donné la formule d'un sel double $4 \text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{Na}^2 5 \text{H}_2\text{O}$.

Résultats d'analyse.

	Calculé	Trouvé	Trouvé
	—	—	—
Sulf. Li^2 . . .	65 gr. 47	65 gr. 46	65 gr. 47
Sulf. Na^2 . . .	19 — 65	19 — 66	19 — 65
H_2O	14 — 88	14 — 79	14 — 75

Le sel double mentionné existe entre le sel $3 \text{ SO}^4\text{Na}^2$ SO^4Li^2 $12 \text{ H}_2\text{O}$ et le point invariant de 32° qui a pour composition (fig. 6 et 8) :

SO^4Li^2 .		20,0
SO^4Na^2		16,8

D'après les résultats d'analyses obtenus, d'un côté avec un excès de sulfate de lithium, de l'autre, avec un excès de sulfate de soude, on a trouvé le même point comme invariant à 32° , et en continuant l'isotherme à 32° on a observé qu'à cette température aucun sel double n'existait plus ; qu'il y avait seulement ou le sulfate de soude pur ou le sulfate de lithium pur (fig. 6).

L'analyse d'une solution prise à 32° sur la branche correspondante au sulfate de lithium a donné :

SO^4Li^2 .		24,2
SO^4Na^2		11,2

et une solution prise du côté du sulfate de soude a donné :

SO^4Li^2 .		10,4
SO^4Na^2		24,8

Ces deux branches de courbe forment avec le point à 32° de composition.

SO^4Li^2 .		20,0
SO^4Na^2		16,8

une isotherme à deux branches. Donc on peut admettre qu'à 32° aucun sel double n'existe.

Remarquons ici que dans le voisinage du point à 32° les domaines de cinq sels différents (3, 4, $\text{SO}^4 \text{Li}^2 \text{SO}^4 \text{Na}^2$ anhyd. $\text{SO}^4 \text{Na}^2 10 \text{H}^2 \text{O}$) sont si rapprochés qu'il n'est pas possible de préciser exactement, par les analyses la position rigoureuse des points invariants où se toucheraient les différents domaines. Ils se trouvent pratiquement confondus. Sur la surface représentée en perspective (fig. 13) on les a légèrement séparés pour rendre la démonstration plus claire.

Ainsi donc nous avons démontré qu'avec le sel $\text{SO}^4 \text{Na}^2 10 \text{H}^2 \text{O}$ il existe trois composés définis (fig. 8).

1) $\text{SO}^4 \text{Na}^2 \text{SO}^4 \text{Li}^2 5 \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$ ayant pour limite la température 7°5 pour la composition 20 gr. 4 de $\text{SO}^4 \text{Li}^2$ pour 11 gr. 7 de $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ et la température 16° pour la composition de 32,2 $\text{SO}^4 \text{Li}^2$ et 9,3 $\text{SO}^4 \text{Na}^2$.

2) 3 $\text{SO}^4 \text{Na}^2 \text{SO}^4 \text{Li}^2$, 12 $\text{H}^2 \text{O}$ étant limité par les deux températures mentionnées plus haut pour la même composition et de l'autre côté ayant comme limite la température de 24° avec la composition 26 grammes de $\text{SO}^4 \text{Li}^2$ pour 14 gr. 9 $\text{SO}^4 \text{Na}^2$ et 16 gr. 5 $\text{SO}^4 \text{Li}^2$ pour 21 gr. 4 $\text{SO}^4 \text{Na}^2$.

3) $\text{SO}^4 \text{Na}^2 4 \text{SO}^4 \text{Li}^2$, 5 $\text{H}^2 \text{O}$ qui vient se superposer sur une partie du sel 2 en projection horizontale et qui cesse d'exister à 32°.

Dans l'étude du sulfate de lithium et du sulfate de sodium il a fallu maintenir la température strictement

constante ; la moindre modification de température déplaçant considérablement les points de la courbe ; et même on pouvait très facilement changer de domaine en faisant, sans bien préciser les conditions, l'analyse de sels solides se trouvant au fond du liquide et trouver alors à chaque fois un autre sel, et par conséquent très facilement supposer qu'on a affaire à des simples mélanges. Mais poursuivant la recherche de sels doubles capables de se former en se basant sur leurs solubilités et en définissant bien la température et la composition exacte et en passant méthodiquement d'un composé à l'autre on voit bien la formation des sels doubles et le domaine de leur existence.

*

2° Sulfate de lithium, sulfate de sodium anhydre.

Avec le sel anhydre de sodium le sulfate de lithium donne un seul composé défini de formule $\text{SO}_4\text{Li}^2 \text{SO}_4\text{Na}^2$ 3 H_2O .

Avec le sel anhydre on a effectué l'étude de trois isothermes à 33°5 à 53° et 99° (fig. 7).

Les nombres des eaux mères saturées sont les suivants :

SO^4Li^2	SO^4Na^2
—	—
33°5. — 33,0	—
31,1	3,2
28,5	9,3
25,8 p. inv.	13,9 p. inv.
24,7	14,3
21,3	16,0
19,6	17,1
14,4 p. inv.	21,8 p. inv.
11,3	25,0
8,7	28,4
—	50,0
53°. — 31,9	—
29,6	6,6
28,7	10,7
28,1	14,3
28,0 p. inv.	16,6 p. inv.
25,8	18,0
24,4	18,8
21,8	21,1
20,7	22,1
18,6	24,4
17,2	26,2
16,7 p. inv.	27,3 p. inv.
13,7	29,4
9,4	33,5
8,7	34,0
—	45,0
99°. — 29,4	—
27,9	9,5

SO^4Li^2	SO^4Na^2
27,4 p. inv.	14,4 p. inv.
26,5	14,8
19,8	19,8
14,4 p. inv.	25,1 p. inv.
12,8	26,1
9,5	29,0
—	40,2

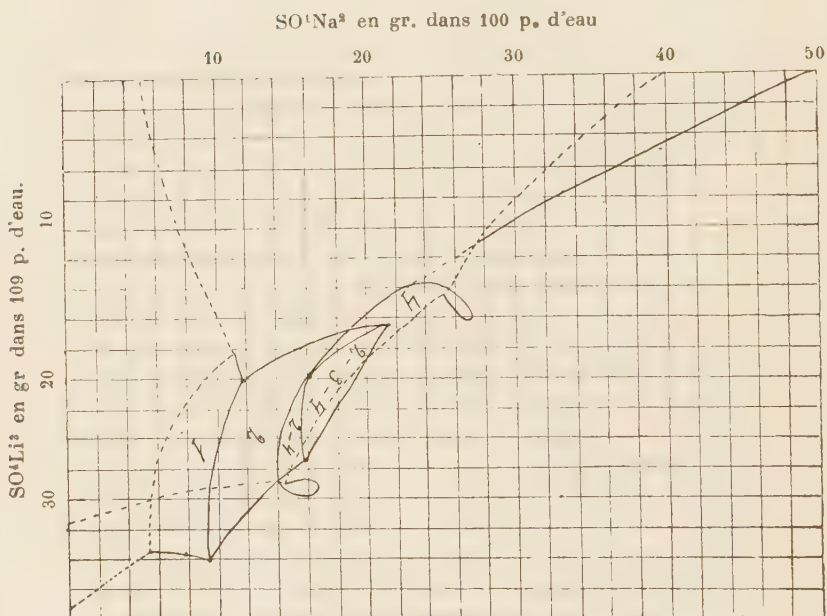


Fig.9 . — Domaines des sels doubles en projections horizontales.

Ainsi avec le sel anhydre on a trouvé à toutes les températures une isotherme composée de trois branches qui comme dans les cas précédents étaient for-

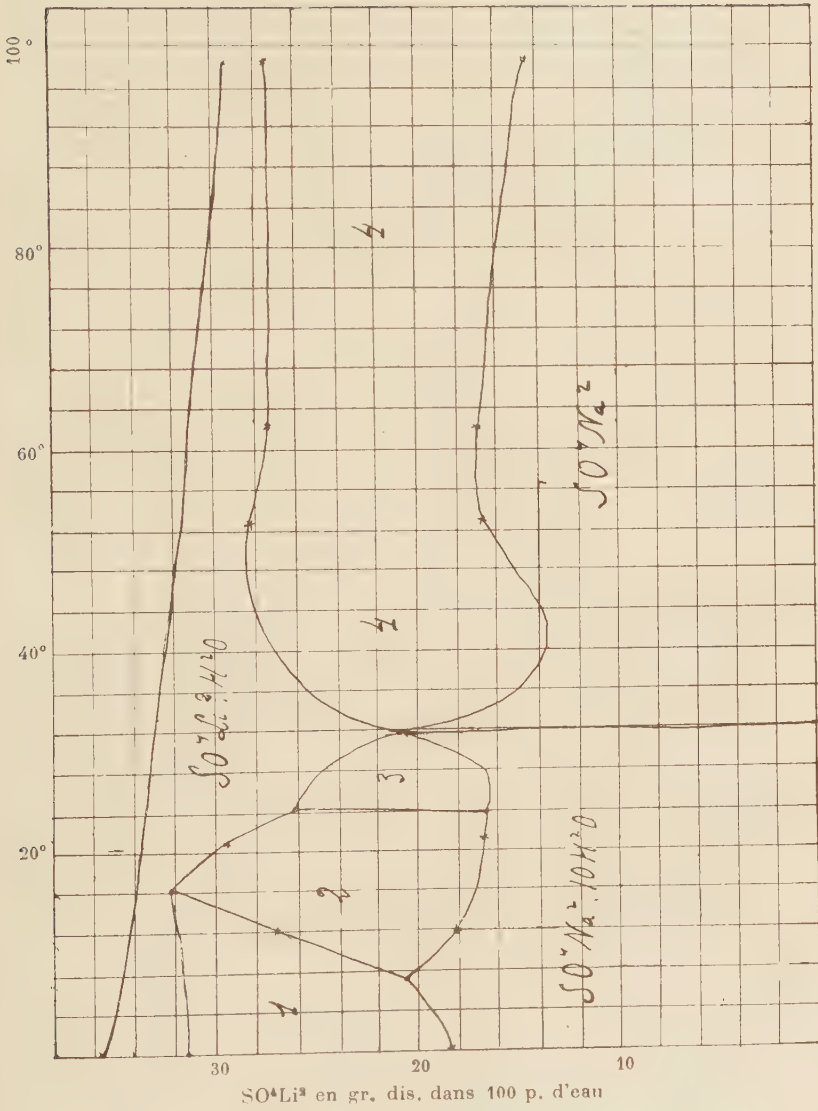


FIG. 10. — Domaines des sels doubles, 1^{re} projection verticale.

mées par deux branches se rapportant aux sels simples mis en présence entre lesquels se trouvait la branche du sel double.

Les points anguleux à ces trois températures limitant les sels doubles (fig. 8) étaient :

	<u>I</u>	<u>II</u>
A 33°5. — SO^4Li^3 . . .	25,8	14,4
SO^4Na^2 . . .	13,9	21,8
	<u>I</u>	<u>II</u>
A 53°. — SO^4Li^3 . . .	28,0	16,7
SO^4Na^2 . . .	16,6	27,3
	<u>I</u>	<u>II</u>
A 99°. — SO^4Li^3 . . .	27,4	14,4
SO^4Na^2 . . .	14,4	25,1

Les analyses des produits solides se trouvant sur les branches de courbes comprises entre ces points invariants à des températures déterminées étaient faites dans différentes régions et ont indiqué toujours le même composé défini $\text{SO}^4\text{Li}^3 \text{SO}^4\text{Na}^2, 3 \text{H}^2\text{O}$.

L'analyse a donné les nombres suivants rapportés à 100 grammes du sel double.

	Calculé	Trouvé	Trouvé
SO^4Li^3 . . .	35 gr. 91	35 gr. 87	35 gr. 90
SO^4Na^2 . . .	46 — 40	46 — 44	46 — 41
H^2O . . .	17 — 69	17 — 67	17 — 65

La formule de ce dernier sel a pu être déterminée bien exactement en ce qui concerne même l'eau d'hy-

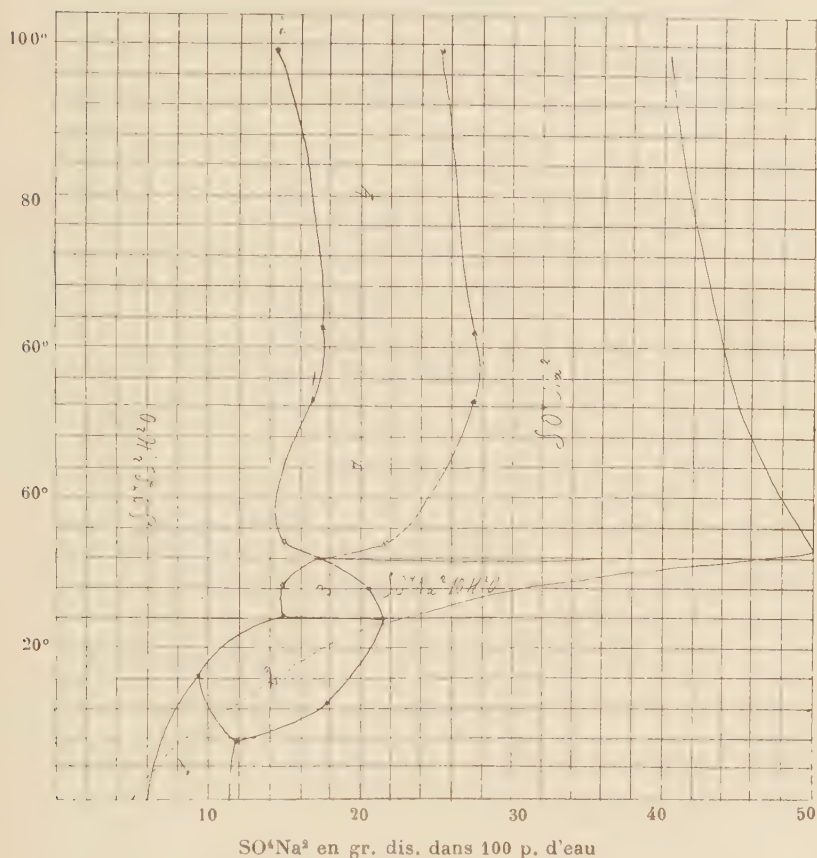


FIG. 11. — Domaine des sels doubles; 2° projections verticale.

dratation, puisque le sel retiré était très vite sec entre les papiers filtres.

Le sel double (sel 4) $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Li} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ présente un

maximum de solubilité entre 53° et 63° et en projection horizontale, la surface d'équilibre revient sur elle-même. Ce sel commence à exister à 32° .

Les figures 8 et 9 représentent en projection horizontale toutes les surfaces des sels doubles pouvant exister entre le sulfate de lithium et le sulfate de sodium entre 0° et 100° .

Comme on voit les différents sels en présence n'ayant pas la même solubilité, les uns augmentant avec la température, les autres au contraire diminuant, les différentes surfaces viennent se couper et se superposer (fig. 9), ainsi une partie du sel 2 est entièrement couverte du sel 3 et ces deux sels à leur tour sont couverts à nouveau par le sel 4 en partie.

Il serait intéressant de rechercher s'il est possible d'observer des équilibres métastables en présence de sulfate de sodium anhydre au-dessous de 32° point de transformation. Mais le système étudié étant déjà très complexe ces recherches complémentaires exigeront de nouvelles mesures délicates, et je me propose de les entreprendre dans la suite.

Emploi du dilatomètre. — Pour tirer au clair la question d'existence de ces sels doubles, pour déterminer le domaine de leur existence on a rencontré de nombreuses difficultés ; heureusement les points triples au moyen de dilatomètre pouvaient être déterminés avec précision.

A 24° p. e. le phénomène était très visible ; si l'on

opérait lentement le refroidissement, le thermomètre restait stationnaire pendant quelques minutes : si l'on opérait plus vite le refroidissement, on voyait toujours en construisant la courbe de dilatation se former un angle très marqué.

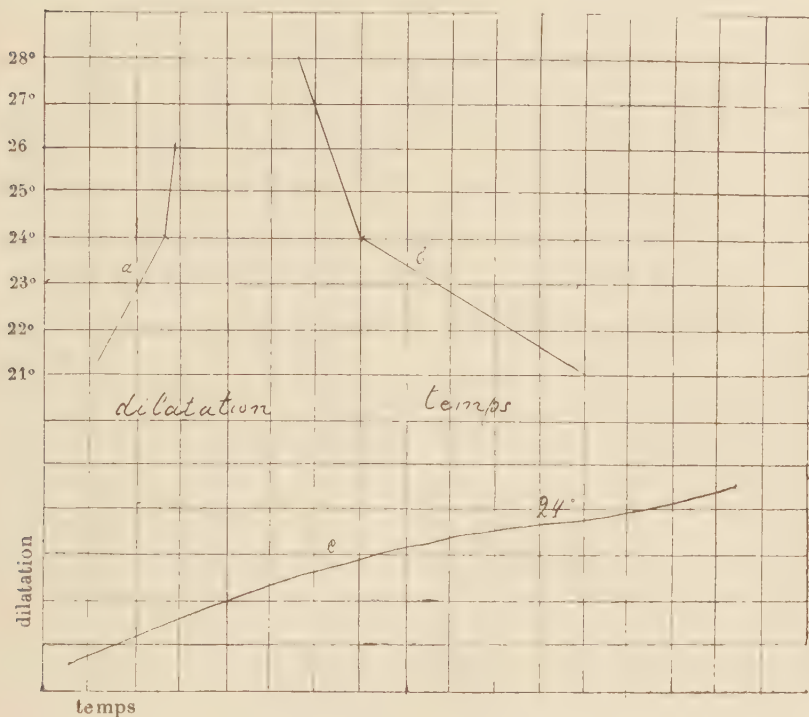


FIG. 12.

Etant donné qu'on marquait en même temps sa dilatation, la température et le temps on a essayé de rapprocher les trois méthodes et on a comparé ce qu'elles donnent comme résultat. La figure 12 a repré-

sente une mesure de dilatation en fonction de la température.

La Figure 12 *b* représente la transformation en fonction de la température et du temps.

La Figure 12 *c* représente la dilatation en fonction du temps.

Comme on le voit dans les deux premiers cas la température de transformation est bien marquée par un angle.

CONCLUSION

L'étude de la solubilité du sulfate de lithium en présence des sulfates alcalins a donné les résultats suivants :

Le sulfate de lithium donne, avec chacun des sulfates alcalins, au moins un sel double.

Le système sulfate de lithium-sulfate de potassium présente le seul composé $\text{SO}^4\text{K}^2 \text{SO}^4\text{Li}^2$ à toutes températures.

Le système sulfate de lithium-sulfate d'ammonium présente de même le composé $\text{SO}^4\text{Am}^2 \text{SO}^4\text{Li}^2$ dont la solubilité est constante entre 20° et 100°.

Enfin le système beaucoup plus complexe sulfate de lithium-sulfate de sodium a fourni quatre sels définis :



Les composés $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{Na}^2 \ 5,5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Li}^2 \text{SO}^4\text{Na}^2 \ 3 \text{H}_2\text{O}$, étaient jusqu'ici inconnus.

Par la détermination de nombreuses isothermes et des points invariants j'ai pu établir la forme des surfaces

de solubilité des sels simples et des sels doubles en présence de leurs solutions mixtes et déterminer ainsi les domaines de solubilités de chaque phase solide, les lignes d'équilibre univariants où deux phases solides sont présentes, les points invariants exigeant trois sels solides.

Le système sulfate de sodium-sulfate de lithium, a été représenté en projection horizontale cotée fig. 9, en projection verticale fig. 10 et 11, et en perspective fig. 13, afin de bien mettre en évidence les nombreuses particularités que présente ce système complexe.

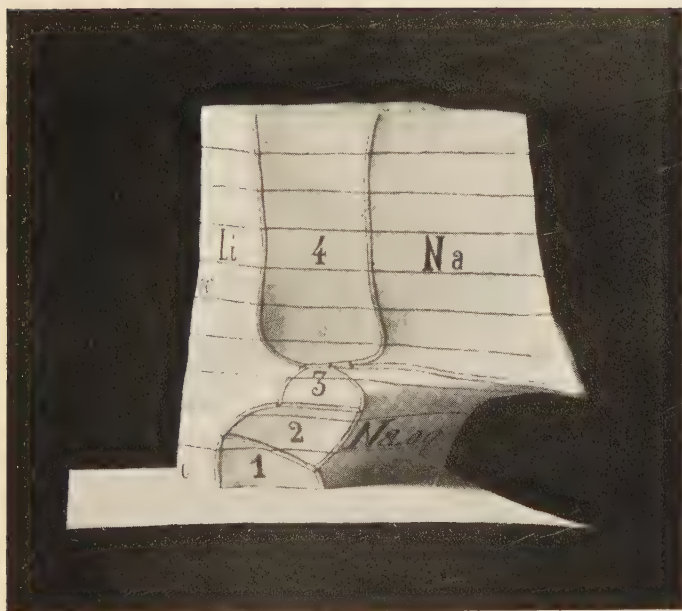


FIG. 13

Perspective du système : sulfate de lithium ; sulfate de sodium.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.	9
HISTORIQUE	11
PRÉPARATION DES SELS ET MÉTHODE D'ANALYSE.	14
Système I. — Sulfate de lithium, Sulfate de potas- sium	26
Système II. — Sulfate de lithium, Sulfate d'ammo- nium	35
Système III. — Sulfate de lithium, Sulfate de so- dium,	44
CONCLUSION	65

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

MESURE DES DILATATIONS

Vu et approuvé:

Paris, le 11 juin 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

L. LIARD

MAYENNE, IMPRIMERIE CHARLES COLIN
